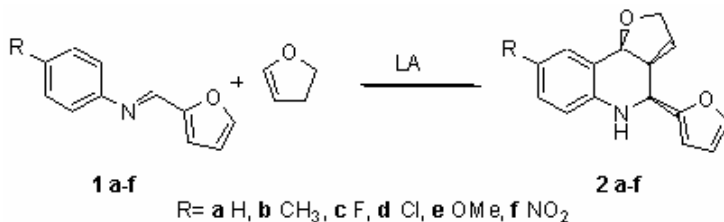


велевая, ZnCl_2 , FeCl_3) в качестве катализаторов приводят к худшим результатам.

Установлено, что заместители в *para*-положении фенильного фрагмента фуруфуриденанилинов **1a-f** оказывают существенное влияние на протекание реакции, что говорит в пользу промежуточной стадии электрофильной циклизации. Наличие нитрогруппы или атомов галогена в анилиновой части молекулы заметно снижает выход тетрагидрохинолинов **2**.



Хинолин	R	Катализатор	Растворитель	Выход, %
2a	H	AlCl_3	Бензол	58
2b	CH_3	$\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$	Эфир абс.	53
2c	F	$\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$	Бензол	28
2d	Cl	AlCl_3	Бензол	30
2e	MeO	$\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$	Эфир абс.	48
2f	NO_2	$\text{BF}_3 \times \text{OEt}_2$	CH_2Cl_2	6

Все реакции проводилась при $0^\circ - 3^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.

1. Л.С. Поваров, В.И. Григос, Б.М. Михайлов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1963**, 2039.
2. Л.С. Поваров, В.И. Григос, Р.А. Караханов, Б.М. Михайлов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1964**, 179.
3. Л.С. Поваров, В.И. Григос, Б.М. Михайлов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1965**, 2164.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-32433

РЕАКЦИИ ТРИЭТИЛОРТОФОРМИАТА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛИБРОМИДАМИ

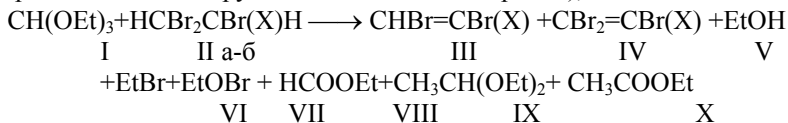
*Газизов М.Б., Каримова Р.Ф., Чернова О.М.,
Салмина О.А., Ибрагимова Г.Д.*

Казанский государственный технологический университет

Ранее в литературе отсутствовали сведения о дегидробромирующей и деброми-рующей реакционной способностях ортоэфиров. Учитывая, что

в эфирных кислородах ортоэфиров имеются неподелённые пары электронов, можно было предположить, что эти эфиры в соответствующих условиях способны проявлять электронодонорные свойства и участвовать в процессах элиминирования. Мы нашли, что 1,1,2,2-тетрабромэтан и пентабромэтан взаимодействует с триэтилортоформиатом с образованием сложной неразделимой перегонкой смеси продуктов. С целью установления структуры компонентов реакционной смеси и выяснения путей их образования мы исследовали эту реакцию с помощью ПМР спектроскопии и газовой хроматографии.

Приводятся формулы соединений, характеристики спектра ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3) и время удерживания (сек.): $\text{CHBr}=\text{CBr}_2$, XII, 7.15 с, 405; $\text{CHBr}=\text{CHBr}$, XIII, 7.05 с, 230; $\text{CBr}_2=\text{CBr}_2$, XIX, 140; HCOOEt , XVI, 7.93 с, 4.09 к, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.5 Гц, 1.15 т, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.5 Гц, 92; EtBr , XV, 3.27 к, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.5 Гц, 1.55 т, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.5 Гц, 45; EtOH , XIV, 3.75 с, 3.50 к, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.5 Гц, 1.0 т, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.5 Гц, 95; MeCOOEt , XVIII, 3.95 к, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.5 Гц, 1.01 т, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 7.5 Гц, 1.85 с, 65; $\text{MeCH}(\text{OEt})_2$, XVII, 4.5 к, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 5.5 Гц, 1.2 д, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ 5.5 Гц (сигналы OEt перекрыты сигналами других этоксильных водородов), 70.



$\text{X}=\text{Br}$ (a), H (б)

Мы полагаем, что в ортоэфир (I) проявляет электронодонорные свойства и атомом кислорода атакует положительно поляризованные водород (дегидробромирование) или бром (дебромирование). При стабилизации интермедиатов образуются этанол (V) и этилбромат (I) (VII). С неустойчивостью и высокой химической активностью этилбромата, очевидно, связано образование ацеталь (IX) и этилацетата (X). Он очень легко разлагается с образованием бромистого водорода (VI) и уксусного альдегида. Уксусный альдегид подвергается ацетализации под действием исходного ортоэфира (I) и этанола (V), а также, взаимодействуя с этилброматом (VII), образует этилацетат (X) и бромистый водород (VI). Мы экспериментально подтвердили, что при стоянии в холо-дильнике этилбромат постепенно превращается в этилацетат (X). Обращает на себя внимание факт содержания значительного количества этанола в реакционных смесях при всех соотношениях исходных реагентов, что, видимо, связано с его образованием не только при дегидробромировании, но и при разложении ортоэфира под действием бромистого водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-03-32547).